

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000295

International filing date: 13 January 2005 (13.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-379099
Filing date: 28 December 2004 (28.12.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

17.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 2 月 2 8 日

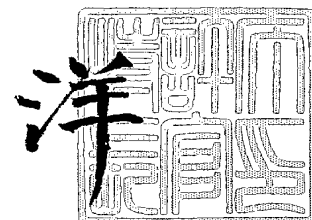
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 3 7 9 0 9 9
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 3 7 9 0 9 9]

出 願 人
Applicant(s): 三 菱 マ テ リ ア ル 株 式 会 社
関 西 電 力 株 式 会 社

2 0 0 5 年 2 月 2 4 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 04P05467
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 8/02
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリアル株式会
社 総合研究所那珂研究センター内
 【氏名】 山田 喬
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリアル株式会
社 総合研究所那珂研究センター内
 【氏名】 山田 雅治
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリアル株式会
社 総合研究所那珂研究センター内
 【氏名】 村上 直也
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリアル株式会
社 総合研究所那珂研究センター内
 【氏名】 小谷 尚史
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリアル株式会
社 総合研究所那珂研究センター内
 【氏名】 星野 孝二
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリアル株式会
社 総合研究所那珂研究センター内
 【氏名】 駒田 紀一
【特許出願人】
 【識別番号】 000006264
 【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 000156938
 【氏名又は名称】 関西電力株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100096862
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 清水 千春
 【電話番号】 03-3543-0036
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2004- 9061
 【出願日】 平成16年 1月16日
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2004-269456
 【出願日】 平成16年 9月16日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 057761
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【包括委任状番号】 9802844

【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

溝孔が設けられた板状部材を含む複数の板状部材を積層してなり、それら板状部材の積層により上記溝孔の開口が覆われることによって、反応用のガスを誘導する内部流路が形成された燃料電池用のセパレータであって、

上記板状部材の母材として鉄基合金、ニッケル基合金、あるいはクロム基合金を用いるとともに、当該鉄基合金の両面に銀または銀合金または銅または銅合金のメッキを施してなることを特徴とする燃料電池用のセパレータ。

【請求項 2】

溝孔が設けられた板状部材を含む複数の板状部材を積層してなり、それら板状部材の積層により上記溝孔の開口が覆われることによって、反応用のガスを誘導する内部流路が形成された燃料電池用のセパレータであって、

上記板状部材の母材として鉄基合金、ニッケル基合金、あるいはクロム基合金を用いるとともに、積層時に、これら複数の鉄基合金が互いに接する面の何れか一方の面に銀または銀合金または銅または銅合金のメッキを施してなることを特徴とする燃料電池用のセパレータ。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 に記載のセパレータの製造方法であって、

上記板状部材の母材となる鉄基合金、ニッケル基合金、あるいはクロム基合金の両面または片面に銀または銀合金または銅または銅合金のメッキを施し、これをプレス加工することにより上記板状部材をそれぞれ成形し、その後、成形した板状部材を積層して、その積層面におけるメッキを軟化または溶融させることにより、それら板状部材を相互に接合して一体化するようにしたことを特徴とするセパレータの製造方法。

【請求項 4】

上記内部流路の壁面については、銀または銀合金または銅または銅合金のメッキ処理に替えてその鉄基合金、ニッケル基合金、あるいはクロム基合金の母材の表面にアルミニウムを拡散浸透させるアルミニウム拡散被膜処理を施して成ることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 の何れかに記載の燃料電池用のセパレータ。

【請求項 5】

発電セルとセパレータとを交互に積層してなる燃料電池スタックを有し、上記発電セルの各々に反応用のガスを供給して発電反応を生じさせる固体酸化物形燃料電池において、

上記セパレータとして、請求項 1 または請求項 2 または請求項 4 の何れかに記載のセパレータを用いたことを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】燃料電池用セパレータ、セパレータの製造方法および固体酸化物形燃料電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池用のセパレータおよびその製造方法、並びに固体酸化物形燃料電池（S O F C : Solid Oxide Fuel Cell）に関するものである。

【背景技術】

【0002】

周知のように、固体酸化物形燃料電池は第三世代の発電用燃料電池として研究開発が進められている。この固体酸化物形燃料電池の構造には、円筒型、モノリス型および平板積層型の3種類が現在のところ提案されているが、これら構造のうち、低温作動型の固体酸化物形燃料電池には、平板積層型の構造が広く採用されている。

【0003】

この平板積層型の固体酸化物形燃料電池においては、発電セルとセパレータとが、集電体を間に挟む状態で交互に積層されて燃料電池スタックが構成されている。

【0004】

発電セルは、酸化物イオン伝導体からなる固体電解質層を空気極（カソード）層と燃料極（アノード）層との間に挟んだ積層構造を有する。この発電セルの空気極側には、酸化剤ガスとしての酸素（空気）が供給される一方、燃料極側には、燃料ガス（ H_2 、 CH_4 等）が供給されるようになっている。空気極と燃料極は、酸素および燃料ガスが固体電解質との界面に到達することができるように、いずれも多孔質とされている。

【0005】

一方、セパレータは、発電セル間を電気接続するとともに、発電セルに対して反応用のガスを供給する機能を有するもので、その外周部から燃料ガスを導入して燃料極層と対向する面から吐出させる燃料通路と、酸化剤ガスとしての空気を外周部から導入して空気極層と対向する面から吐出させる酸化剤通路とを備えている。このセパレータと発電セルの空気極との間には、A g 基合金等のスポンジ状の多孔質焼結金属板等からなる空気極集電体が配置され、セパレータと発電セルの燃料極との間には、N i 基合金等のスポンジ状の多孔質焼結金属板等からなる燃料極集電体が配置されている。

【0006】

上記構成からなる固体酸化物形燃料電池においては、セパレータおよび空気極集電体を介して発電セルの空気極側に供給された酸素が、空気極層内の気孔を通して固体電解質との界面近傍に到達し、この部分で、空気極から電子を受け取って酸化物イオン（ O^{2-} ）にイオン化される。この酸化物イオンは、燃料極の方向に向かって固体電解質内を拡散移動する。燃料極との界面近傍に到達した酸化物イオンは、この部分で、燃料ガスと反応して反応生成物（ H_2O 等）を生じ、燃料極に電子を放出する。この電子を燃料極集電体により取り出すことによって電流が流れ、所定の起電力が得られる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところで、上記平板積層型の固体酸化物形燃料電池において、その作動温度が800℃以下の低温に設定されている場合には、上記セパレータとして、ステンレス鋼製のセパレータが採用されることが多い。

【0008】

しかしながら、上記ステンレス鋼製のセパレータを採用した燃料電池において、燃料ガスとしてメタンガス等の炭化水素化合物を用いると、改質反応により炭素や炭素酸化物が生成されて、それら生成物により、セパレータの燃料通路壁面など、燃料ガスに曝される部分が浸炭してセパレータが早期に劣化してしまうという問題点があった。

【0009】

本発明は、かかる事情に鑑みてなされたもので、耐浸炭性に優れ、燃料ガスとしてメタンガス等の炭化水素化合物を用いる場合においても、浸炭による劣化を抑制することができる燃料電池用セパレータおよびその製造方法、並びに固体酸化物形燃料電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

請求項1に記載の発明は、溝孔が設けられた板状部材を含む複数の板状部材を積層してなり、それら板状部材の積層により上記溝孔の開口が覆われることによって、反応用のガスを誘導する内部流路が形成された燃料電池用のセパレータであって、上記板状部材の母材として鉄基合金、ニッケル基合金、あるいはクロム基合金を用いるとともに、当該鉄基合金の両面に銀または銀合金または銅または銅合金のメッキを施してなることを特徴とするものである。

【0011】

請求項2に記載の発明は、溝孔が設けられた板状部材を含む複数の板状部材を積層してなり、それら板状部材の積層により上記溝孔の開口が覆われることによって、反応用のガスを誘導する内部流路が形成された燃料電池用のセパレータであって、上記板状部材の母材として鉄基合金、ニッケル基合金、あるいはクロム基合金を用いるとともに、積層時に、これら複数の鉄基合金、ニッケル基合金、あるいはクロム基合金が互いに接する面の何れか一方の面に銀または銀合金または銅または銅合金のメッキを施してなることを特徴とするものである。

【0012】

請求項3に記載の発明は、請求項1または請求項2に記載のセパレータの製造方法であって、上記板状部材の母材となる鉄基合金、ニッケル基合金、あるいはクロム基合金の両面または片面に銀または銀合金または銅または銅合金のメッキを施し、これをプレス加工することにより上記板状部材をそれぞれ成形し、その後、成形した板状部材を積層して、その積層面におけるメッキを軟化または溶融させることにより、それら板状部材を相互に接合して一体化するようにしたことを特徴とするものである。

【0013】

請求項4に記載の発明は、請求項1または請求項2の何れかに記載の燃料電池用のセパレータにおいて、上記内部流路の壁面については、銀または銀合金または銅または銅合金のメッキ処理に替えてその母材の表面にアルミニウムを拡散浸透させるアルミニウム拡散被膜処理を施して成ることを特徴とするものである。

【0014】

請求項5に記載の発明は、発電セルとセパレータとを交互に積層してなる燃料電池スタックを有し、上記発電セルの各々に反応用のガスを供給して発電反応を生じさせる固体酸化物形燃料電池において、上記セパレータとして、請求項1または請求項2または請求項4の何れかに記載のセパレータを用いたことを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、セパレータの表面だけでなく、内部流路の壁面など、燃料ガスに曝される部分すべてに銀または銅または各々の合金のメッキが施された状態となるので、セパレータの耐浸炭性を大幅に向上させることができ、燃料ガスとしてメタンガス等を用いる場合においても、浸炭によるセパレータの劣化を抑制することができる。

また、板状部材の両面または片面に銀または銅または各々の合金のメッキを施すようにしたので、セパレータを加熱して、板状部材の積層面における銀または銅のメッキを軟化または溶融させることにより、板状部材どうしを容易に接合することができ、セパレータの生産効率の向上を図ることができる。

また、特に、内部流路の壁面については、銀または銅または各々の合金のメッキ処理に替えてアルミニウム拡散被膜処理を施すようにしたので、セパレータの耐高温腐食性はより一層向上する。

【発明を実施するための最良の形態】**【0016】**

図1は、本発明に係る固体酸化物形燃料電池の一実施形態を示すもので、図中符号1は燃料電池スタックである。この燃料電池スタック1は、図1に示すように、固体電解質層2の両面に燃料極層3及び空気極層4を配した発電セル5と、燃料極層3の外側の燃料極集電体6と、空気極層4の外側の空気極集電体7と、各集電体6、7の外側のセパレータ8（最上層及び最下層のものは端板9である）とを順番に積層した構造を持つ。この燃料電池スタック1では、発電セル5の外周部にガス漏れ防止シールを敢えて設けないシールレス構造を採用している。

【0017】

ここで、固体電解質層2はイットリアを添加した安定化ジルコニア（YSZ）等で構成され、燃料極層3はNi、Co等の金属あるいはNi-YSZ、Co-YSZ等のサーメットで構成され、空気極層4はLaMnO₃、LaCoO₃等で構成され、燃料極集電体6はNi基合金等のスポンジ状の多孔質焼結金属板で構成され、空気極集電体7はAg基合金等のスポンジ状の多孔質焼結金属板で構成されている。

【0018】

セパレータ8は、発電セル5間を電氣的に接続するとともに、発電セル5に対して反応用のガスを供給する機能を有するもので、燃料ガスを燃料用マニホールド21から導入して燃料極層3に対向する面から吐出させる内部流路10aと、酸化剤ガスとしての空気を酸化剤用マニホールド22から導入して空気極層4に対向する面から吐出させる内部流路10bとをそれぞれ備えている。

【0019】

本実施形態のセパレータ8は、図2に示すように、略円盤状に形成された第1～第3板状部材11、12、13を積層することによって構成され、それら板状部材11、12、13の母材としてステンレス鋼板（鉄基合金）が用いられるとともに、当該ステンレス鋼板の両面に銀または銅のメッキ（あるいは、銀合金または銅合金のメッキも可）が施されている。

【0020】

第1板状部材11には、その径方向の一端から中心部に至る螺旋状の第1溝孔14と、径方向の他端から中心部に至る螺旋状の第2溝孔15とが互いに交差しないように形成されている。これら第1および第2溝孔14、15は、板状部材の積層方向にそれぞれ開口した状態となっている。

【0021】

第2板状部材12には、第1溝孔14の終端部14aと対応する位置に、上記積層方向に貫通する燃料ガス吐出口16が設けられ、第3板状部材13には、第2溝孔15の終端部15aと対応する位置に、上記積層方向に貫通する酸化剤ガス吐出口17が設けられている。

【0022】

これら第1～第3板状部材11、12、13を積層した状態においては、第1および第2溝孔14、15の開口が、第2および第3板状部材12、13によって覆われることにより、燃料ガスおよび酸化剤ガスの内部流路10a、10bがそれぞれ形成されるとともに、それら内部流路10a、10bに連通する状態で燃料ガス吐出口16および酸化剤ガス吐出口17が、集電体6、7と隣接する両端面の中央部にそれぞれ形成されるようになっている。

【0023】

上記セパレータ8を製造するには、まず、SUSロールの両面に下地となるニッケルメッキを施した後、このニッケルメッキの上から銀または銅のメッキを施し、次いで、銀または銅のメッキが施されたSUSロールをプレス装置に供給して、当該プレス装置での打抜き成形により溝孔14、15または燃料ガス吐出口16、17を有する略円盤状の第1～第3板状部材11、12、13をそれぞれ成形し、その後、成形した第1～第3板状部

材 11、12、13 を積層して、加熱処理を行うことにより、積層面におけるメッキを、軟化または溶融させて、当該メッキにより板状部材 11、12、13 を貼り合わせる。これにより、第 1～第 3 板状部材 11、12、13 を一体化してなる上記セパレータ 8 を製造することができる。なお、上記製造方法では、銀または銅のメッキを施した後に、打抜き成形により第 1～第 3 板状部材 11、12、13 を成形するようにしたが、例えば、打抜き成形の後に銀または銅のメッキを施すことも可能であり、そうすることで、溝孔の側壁面等に対しても上記メッキによる薄膜を形成することが可能である。また、上記製造方法では、SUS ロールの両面に下地としてニッケルメッキを施すようにしたが、第 1～第 3 板状部材 11、12、13 の表面に施すメッキとして銅を用いる場合には、あるいはニッケル基合金を母材として用いる場合には、下地となるニッケルメッキを省略することも可能である。また、上記製造方法では、上記第 1～第 3 板状部材 11、12、13 の溝孔 14、15 やガス吐出口 16、17 の加工をプレス装置による打ち抜き成形にて行うようにしたが、これに限るものではなく、エッチングによる成形も勿論可能である。

【0024】

なお、端板 9 の場合には、第 1 溝孔 14 または第 2 溝孔 15 が形成された板状部材と、この板状部材に形成された溝孔の一方の開口（上面開口または下面開口）を完全に閉塞する板状部材と、燃料ガス吐出口 16 または酸化剤ガス吐出口 17 が形成された板状部材とをそれぞれ積層することにより、上記セパレータ 8 と同様に、燃料ガスの内部流路 10 a または酸化剤ガスの内部流路 10 b を形成することができる。

【0025】

上記構成からなる固体酸化物形燃料電池においては、燃料用マニホールド 21 からセパレータ 8 の内部流路 10 a に導入された燃料ガスが、セパレータ 8 の一方の端面の中心部に設けられたガス吐出口 16 から、燃料極集電体 6 に向けて吐出されるとともに、酸化剤用マニホールド 22 からセパレータ 8 の内部流路 10 b に導入された酸化剤ガスとしての空気が、セパレータ 8 の他方の端面の中心部に設けられたガス吐出口 17 から、空気極集電体 7 に向けて吐出される。その結果、燃料ガスおよび酸化剤ガスが、発電セル 5 の外周方向に拡散しながら燃料極層 3 および空気極層 4 の全面に良好な分布で行き渡り、各電極において発電反応が行われることとなる。

【0026】

以上のように、本実施形態によれば、板状部材 11、12、13 の母材としてステンレス鋼板（鉄基合金）を用い、当該ステンレス鋼板の両面に銀または銅のメッキを施したことにより、セパレータ 8 の表面だけでなく、内部流路 10 a、10 b の壁面など、燃料ガスに曝される部分すべてが、銀または銅の薄膜により覆われた状態となるので、セパレータ 8 の耐浸炭性を大幅に向上させることができ、燃料ガスとしてメタンガス等を用いる場合においても、浸炭によるセパレータ 8 の劣化を抑制することができる。また、板状部材 11、12、13 の両面に銀または銅のメッキを施すようにしたので、セパレータ 8 を加熱して、板状部材 11、12、13 の積層面における銀または銅のメッキを軟化または溶融させることにより、板状部材 11、12、13 どうしを容易に接合することができ、セパレータ 8 の生産効率の向上を図ることもできる。

【0027】

また、上記実施形態では、積層する全ての板状部材 11、12、13 の両面に銀または銅のメッキを施すようにしたが、例えば、一例として図 3 に示すように、積層時にこれら複数の板状部材 11、12、13 が互いに接する面の何れか一方の面のみに銀または銅のメッキ層 18 を形成するようにしても良い。尚、板状部材がこのような片面メッキ構造であっても、上記同様、セパレータ 8 を加熱してメッキ層 18 を軟化または溶融させることにより板状部材同士の接合は可能である。係る方法によれば、板状部材 11、12、13 のメッキ面積（すなわち、メッキ材の使用量）を少なくでき、コストダウンが図れる。

【0028】

また、本実施形態において、特に反应用ガスに曝されている内部流路（すなわち、第 1 溝孔 14、第 2 溝孔 15、燃料ガス吐出口 16、酸化剤ガス吐出口 17）の壁面について

は、上記した銀または銅のメッキ処理に替え、その母材である鉄基合金の表面にアルミニウム拡散被膜処理を施すようにしても良い。このアルミニウム拡散被膜処理とは、母材表面にアルミニウムを拡散浸透させ、Fe-A1合金層を形成する金属表面処理のことで、例えば、母材をFe-A1合金粉とNH₄Cl粉より成る調合剤とともに鋼製の密閉ケース内に埋め込み、加熱処理することにより行われる。このFe-A1合金層により、セパレータ8の耐高温酸化性、耐浸炭性をより一層向上することができる。

尚、アルミニウム拡散被膜処理は、上記したセパレータ8の製造過程において、第1～第3の各板状部材11、12、13を積層する前に各部材毎に行っても良く、あるいは、これら板状部材11、12、13を積層・接合して内部流路を形成した後に行っても良い。

【0029】

また、本実施形態においては、第1～第3板状部材11、12、13を積層することによってセパレータ8を形成するようにしたが、板状部材の積層数は3に限られるものではなく、4以上とすることも可能である。また、本実施形態では、第1および第2溝孔14、15を一つの板状部材にまとめて形成するようにしたが、異なる板状部材に別個に形成するようにしてもよい。また、本実施形態では、セパレータ8の中心部にガス吐出口16、17を一つ設ける構成としたが、例えば、内部流路10a、10bに沿って複数のガス吐出口16、17を設けて、それらガス吐出口16、17から反応用のガス（燃料ガス、酸化剤ガス）が、集電体6、7に向けてシャワー状に吐出するように構成することも可能である。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】本発明に係る固体酸化物形燃料電池の一実施形態を示す要部構成図である。

【図2】図1のセパレータを示す分解斜視図である。

【図3】板状部材のメッキ処理の一例を示す説明図である。

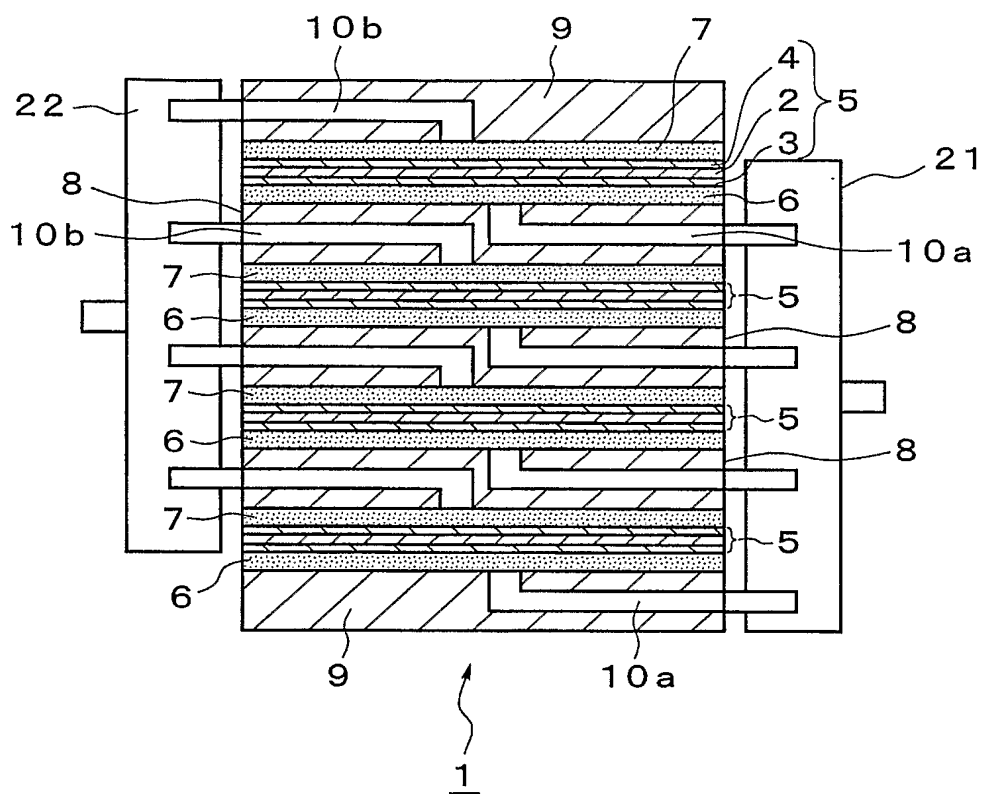
【符号の説明】

【0031】

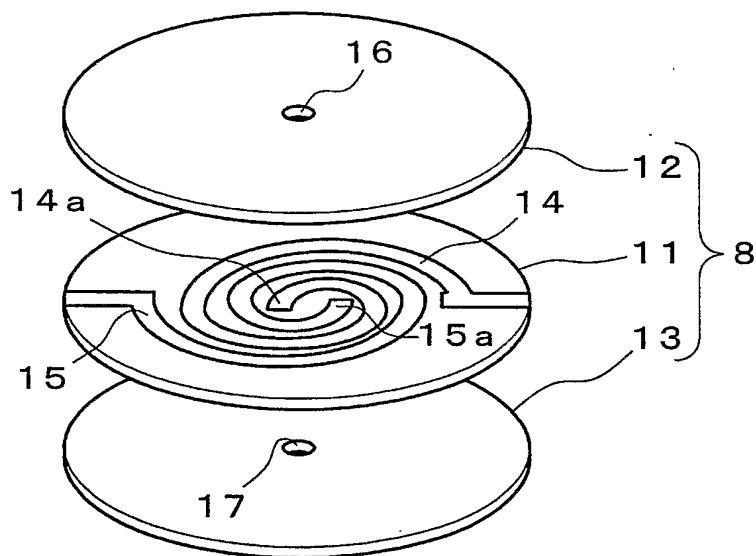
- 1 燃料電池スタック
- 5 発電セル
- 8 セパレータ
- 10a、10b 内部流路
- 11、12、13 板状部材
- 14、15 溝孔

【書類名】 図面

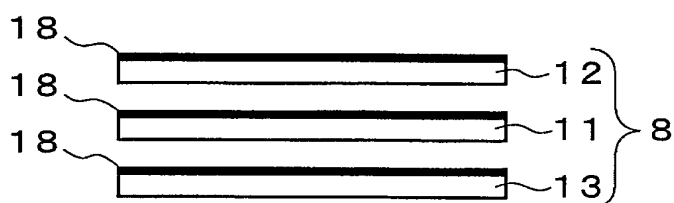
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】耐浸炭性に優れ、燃料ガスとしてメタンガス等の炭化水素化合物を用いる場合においても、浸炭による劣化を抑制することができる燃料電池用セパレータおよびその製造方法、並びに固体酸化物形燃料電池を提供する。

【解決手段】溝孔 14、15 が設けられた板状部材 11 を含む複数の板状部材 11、12、13 を積層してなり、それら板状部材 11、12、13 の積層により溝孔 14、15 の開口が覆われることによって、反応用のガスを誘導する内部流路 10a、10b が形成された燃料電池用のセパレータ 8 である。板状部材 11、12、13 の母材として鉄基合金、ニッケル基合金、あるいはクロム基合金を用いるとともに、当該鉄基合金の両面に銀または銅のメッキを施すようにした。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 4 - 3 7 9 0 9 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 2 6 4]

1. 変更年月日 1 9 9 2 年 4 月 1 0 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区大手町 1 丁目 5 番 1 号

氏 名 三菱マテリアル株式会社

特願 2 0 0 4 - 3 7 9 0 9 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 5 6 9 3 8]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 0 日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 3 番 2 2 号
氏 名 関西電力株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 5 年 1 月 2 4 日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府大阪市北区中之島三丁目 6 番 1 6 号
氏 名 関西電力株式会社